



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81106215.7

(51) Int. Cl.³: C 25 B 13/04, C 25 B 1/10

(22) Anmeldetag: 08.08.81

(30) Priorität: 16.08.80 DE 3031084

(71) Anmelder: Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Postfach 1913, D-5170 Jülich (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.02.82
Patentblatt 82/8

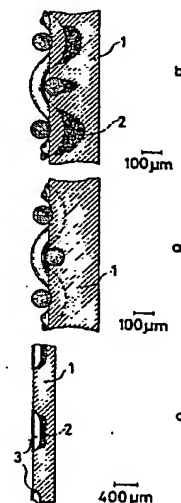
(72) Erfinder: Divisek, Jiri, Dr., Gutenbergstrasse 34, D-5170 Jülich (DE)
Erfinder: Schmitz, Heinrich, Kopernikusstrasse 14, D-5170 Jülich (DE)
Erfinder: Hesse, Renke, Bochoitzer Strasse 40, D-5170 Jülich (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE FR GB IT NL

(74) Vertreter: Garbeck, Hans, Dr.-Ing., Artilleriestrasse 14, D-5170 Jülich (DE)

(54) Poröses Oxiddiaphragma für alkalische Elektrolysen, dessen Herstellung und Verwendung.

(57) Ein poröses Oxiddiaphragma für die alkalische Elektrolyse, insbesondere Wasserelektrolyse, wird gemäß der Erfindung aus durch Oxidation vereinigten Pulverteilchen auf einem gerüstgebenden durchlässigen Träger gebildet. Als Träger dient dabei vorzugsweise ein Netz- oder Siebträger mit einer maximalen Maschenweite von einigen 100 µm. Das insbesondere durch Ni, Fe oder Cu gebildete Metallpulver von vorzugsweise 0,5 bis 10 µm mittlerer Korngröße wird vor der Oxidation zweckmäßigerweise durch Kaltpressen mit 0,01 bis 20 t/cm² verdichtet und bei hohen Temperaturen in sauerstoffhaltigem Gas aufoxidiert bis zur Erzielung von Widerstandswerten von zumindest einigen 100 Ω/cm², insbesondere etwa 1 kΩ/cm². Die Dicke der aufoxidierten Pulverschicht sollte etwa 10 bis 500 µm betragen. Zweckmäßigerweise werden solche Diaphragmen beidseits wandwichartig mit porösen Elektroden-schichten durch galvanische Abscheidung von Nickel/Zink und Herauslösen von Zink versehen und so für Elektrolysezellen verwendet.



EP 0 046 252 A1

Kernforschungsanlage Jülich
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

- 1 -

Poröses Oxiddiaphragma für alkalische Elektrolysen,
dessen Herstellung und Verwendung

Die Erfindung bezieht sich auf ein poröses Oxid-
Diaphragma für die alkalische Elektrolyse, insbesondere
Wasserelektrolyse, aus einer aufoxidierten Metall-
schicht auf einem durchlässigen gerüstgebenden Träger,
5 sowie auf ein Verfahren zur Herstellung desselben
und dessen Verwendung.

Die alkalische Wasserelektrolyse erfolgt im allgemeinen
wegen der relativ geringen chemischen Beständigkeit
10 des üblicherweise angewandten Diaphragmamaterials
Asbest in heißer KOH bei Temperaturen unter 100°C.

Solche relativ niedrigen Temperaturen sind sowohl thermodynamisch, als auch elektrodenkinetisch von Nachteil. Aus diesem Grunde wurden in jüngster Zeit zahlreiche Versuche unternommen, Asbest als Diaphragmamaterial zu ersetzen.

So wurde von der Energy Res. Corp. ein Diaphragma aus Teflon-[®] gebundenem Kaliumhexatitanatfilz ($K_2Ti_6O_{13}$) entwickelt, das bis 150°C beständig ist. Dieses Diaphragma ist jedoch nicht sonderlich preiswert, da teure Materialien verwendet werden, und der dadurch bedingte Spannungsabfall ist mit dem von Asbest-Diaphragmen vergleichbar (siehe auch: M.S. Casper, "Hydrogen Manufacture by Elektrolyses, Thermal Decomposition and Unusual Techniques", NOYES DATA CORP., Park Ridge, 1978, S.190). Im Int. J. Hydrogen Energy 5, (1980), S. 165-171 wird ein anderer Separator für alkalische Wasserelektrolysen beschrieben, der aus TEFLON-gebundener Polyantimonsäure besteht, die als Ionenaustauscher wirkt. Diese Membran ist in KOH ebenfalls bis 150°C beständig. Wesentliche Nachteile dieses Separators sind neben einem hohen Preis der elektrische Membranwiderstand von 0,7 bis 0,9 $\Omega \text{ cm}^2$ bei Zimmertemperatur bzw. 0,25 bis 0,4 $\Omega \text{ cm}^2$ bei 80 bis 90°C.

Es wurden daher weitere Diaphragmen mit geringerem elektrischen Widerstand entwickelt, wie z.B. ein aus gesinterter Oxidkeramik hergestelltes Diaphragma (J.Fischer, H.Hofmann, G.Luft, H. Wendt: Seminar "Hydrogen as Energy Vector," Commission Europ.Comm.

3-4 Oct. 1978, Brüssel, S. 277-290). Dieses Diaphragma zeichnet sich zwar durch sehr gute Widerstandswerte aus ($0,027-0,27 \Omega \text{ cm}^2$ bei 25°C), die Herstellung ist jedoch nicht einfach und umfaßt

- 5 (i) die Erzeugung des geeigneten Oxidmaterials, wie ZrO_2 , BaTiO_3 , $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ usw. und
- (ii) ein Zusammensintern der Pulver bei hohen Temperaturen zwischen $1300-1700^\circ\text{C}$.
- 10

Ferner wurden poröse metallische Diaphragmen aus gesintertem Nickel vorgeschlagen (P. Perroud, G. Terrier: "Hydrogen Energy System," Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf., Zürich 1978, S.241). Diese haben einen sehr

15 geringen Widerstand. Sie sind mechanisch stabil und preisgünstig. Der große Nachteil besteht allerdings darin, daß diese Diaphragmen ebenso wie die Elektroden elektronenleitend sind und bei kompakter Bauweise eine zu große Kurzschlußgefahr besteht.

20 Um diese störende Elektronenleitfähigkeit zu vermeiden, wurde von der Anmelderin in einer älteren Patentanmeldung (P 29 27 566.9-41.7.7.1979) vorgeschlagen, solche porösen Sinterstrukturen bei erhöhter Temperatur zu

25 oxidieren. Überraschenderweise bleibt bei einer solchen Oxidation die poröse Struktur und ein ausreichender Zusammenhalt des Materials erhalten. Diese Methode liefert Diaphragmen mit ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit in heißer KOH bis 150°C und sehr guten

30 Diaphragma-Widerstandswerten zwischen $0,06$ und $0,08 \Omega \text{ cm}^2$ bei 20°C .

Es wurde nun festgestellt, daß solche ausgehend vom

Metallpulver unter Bildung eines porösen Vorkörpers erzeugten aufoxidierten porösen Diaphragmen einfacher und besser erhalten werden können, wenn das Metallpulver nicht zusammengesintert, sondern lediglich zu einer Pulverschicht vereinigt bzw. geformt ist.

Das erfindungsgemäße Diaphragma der eingangs genannten Art ist daher gekennzeichnet durch ein aus durch Oxidation vereinigten Pulverteilchen gebildetes Gefüge der aufoxidierten Schicht.

Auf diese Art und Weise wird eine thermische Behandlung, nämlich die Sinterverdichtung, eingespart und bei der Oxidation der Metallpulverschicht eine bessere gleichmäßige Durchdringung der noch nicht zusammengebackenen Pulverkörner erreicht, die ein vollständig oxidiertes Produkt ergeben kann, was insbesondere bei relativ dünn-schichtigen Diaphragmen von Vorteil sein kann.

Die aufzuoxidiierende Metallpulverschicht wird insbesondere durch Kaltverdichtung des Metallpulvers erhalten, was in herkömmlicher Weise durch Vibrationsverdichtung, Aufsprühen von Pulver bzw. Pulversuspension oder Saugverfahren geschehen kann, vorzugsweise wird das Pulver jedoch unter Drucken zwischen $0,01$ und 20 t/cm^2 und vorzugsweise $0,1$ bis $1,0 \text{ t/cm}^2$ kalt gepreßt. Als Metalle dienen insbesondere Eisen, Nickel und Kupfer, die in markt-gängigen Korngrößen angewandt werden können. Die Korngröße des Materials bestimmt die schließlich erhaltene Porosität, wobei üblicherweise Poren unter $10 \mu\text{m}$ angestrebt werden, die eine gute Trennung von Anoden- und Kathodenraum gewährleisten. Größere Poren

ergeben einen geringeren Widerstand aber eine schlechtere Trennung. Mit mittleren Korngrößen von 2 bis 3 μm wurden außerordentlich befriedigende Ergebnisse erhalten. Zu feine Korngrößen verringern die Diaphragmawirkung,
5 so daß Materialien unter 0,5 μm nicht bevorzugt werden.

Für die Porosität des schließlich erhaltenen Diaphragmas ist im Falle einer Preßverdichtung des Pulvers der Verdichtungsdruck neben der Korngröße und Korngrößen-
10 verteilung maßgebend, der so gewählt wird, daß Preßkörper mit einer maximalen Porengröße um etwa 100 μm erhalten werden. Bei Arbeiten mit mittleren Korngrößen von 2 bis 3 μm und Carbonylnickelpulver unter Preßdrucken von etwa 0,1 bis 1,0 t/cm^2 wurden angemessene
15 Verdichtungen erhalten. Drucke unter 0,01 t/cm^2 dürften üblicherweise nicht ausreichen für die gewünschte Preßverdichtung, während Drucke über 20 t/cm^2 einen apparativen Aufwand erfordern würden, der unangemessen ist.

20 Unabhängig von der Art der Verdichtung bzw. Formung (durch Vibration, Aufpinseln bzw. Aufsprühen von Pulver, Saugverfahren oder Preßverdichtung) soll durch diesen Schritt ein Vorkörper erzielt werden, der nach
25 der Oxidation einen ausreichenden Zusammenhalt durch gegenseitige Durchwachsung der Oxidschichten sich berührender Körper aufweist.

Als Träger dient ein durchlässiger gerüstgebender Träger,
30 der vorzugsweise aus dem gleichen Metall besteht wie die darauf zu verdichtenden Pulverkörner und insbe-

sondere ein Netz- oder Siebträger mit einer Maschenweite von maximal einigen $100\text{ }\mu\text{m}$ und zwar vorzugsweise ein Träger aus Drahtnetz mit Maschenweiten ($\sim 200\text{ }\mu\text{m}$) die ein "Durchsacken" der davon umgrenzten Pulverschichten verhindern. Netzträger mit Maschenweiten bis $0,25\text{ mm}$ und $0,35\text{ mm}$ Drahtstärke wurden experimentell mit Erfolg verwendet.

Der Träger wird bei der nachfolgenden Oxidation der verdichteten Pulverschicht anoxidiert und kann anschließend von anhaftendem Oxid befreit werden und als Stromverteiler dienen. Die Oxidation erfolgt zweckmäßigerweise in Luft bei Temperaturen um etwa 1000°C , da bei diesen Temperaturen in tragbaren Zeiten von einigen 10 Minuten eine ausreichende Oxidation der Pulverschichten erreicht werden kann. Temperaturen über 1000°C wirken lediglich verteuern und werden daher nicht bevorzugt. Unter 1000°C ist eine Oxidation unter entsprechendem Zeitaufwand selbstverständlich möglich.

Besonders zweckmäßig sind relativ dünne Diaphragmen von minimal etwa $10\text{ }\mu\text{m}$ Dicke, die vollständig aufoxidiert sind und ohne Kurzschlußgefahr mehrere 1000 Stunden sicher betrieben werden können. Zur Zeit werden Membrandicken um etwa $150\text{ }\mu\text{m}$ bevorzugt, die besonders unanfällig, gut durchoxidiert und gasundurchlässig sind. Die Oxidation sollte so weit getrieben werden, daß die aufoxidierte Schicht als nicht elektronenleitendes Diaphragma einsetzbar ist. Zweckmäßigerweise wird man die Oxidation daher bis zu Widerstandswerten von zumindest einigen $100\text{ }\Omega/\text{cm}^2$ betreiben und vorzugsweise bis etwa $1\text{ k}\Omega/\text{cm}^2$.

Die erfindungsgemäßen Diaphragmen eignen sich besonders gut für Elektrolysezellen mit daran in Sandwichbauweise fixierten porösen Elektroden, die vorzugsweise durch galvanische Abscheidung von Nickel/Zink und Herauslösen von Zink erzeugt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert:

- Bei den Beispielen wird Bezug genommen auf die angefügten Zeichnungen; es zeigen:
- Figur 1 schematische Querschnitte von Diaphragmen und
 - Figur 2 Strom/Spannungskurven für unterschiedliche Arten von Diaphragmen.

Beispiel 1

In eine Preßform wurde in Aceton aufgeschlämmtes INCO-Nickelpulver Typ 255 mit einer mittleren Teilchengröße von 2,3 bis 3,0 μm und einer maximalen Korngröße von 10 bis 15 μm einer Schüttdichte von 0,50 bis 0,65 g/cm^3 und einer spezifischen Oberfläche von 0,68 m^2/g für eine Schichtdicke von 60 mgNi/cm^2 eingegossen. Die Oberfläche der so erhaltenen Nickelschicht wurde durch Rütteln geglättet und das Aceton mit Fließpapier aufgesaugt. Nach Entfernen der Acetonreste wurde ein Nickelnetz mit einer Maschenweite von 0,15 mm und einer Drahtstärke von 0,20 mm aufgelegt und das Ganze mit einem Preßdruck von 200 kg/cm^2 gepreßt.

Dieser so mechanisch stabilisierte Vorkörper wurde aus der Form entfernt und in Luft bei 1000°C 30 min. lang

oxidiert und so ein für den Einbau in eine Elektrolyse zelle geeigneter Diaphragmakörper erhalten. Die NiO-Schichtdicke betrug 0,15 mm und der spezifische elektrische Oberflächenwiderstand in 7 M KOH bei Zimmer-
5 temperatur 0,13 $\Omega \text{ cm}^2$. Diese Werte sind mit den von vorgesinterten NiO-Diaphragmen durchaus vergleichbar, ebenfalls die geringe Korrosionsabtragung in heißer KOH und ausgezeichnete Trennwirkung für die beiden Produktgase Wasserstoff und Sauerstoff.

10
Figur 1a zeigt schematisch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene völlig metallfreie reine NiO-Schicht 1. Ein vorgesintertes Diaphragma (Figur 1b) enthält dagegen nach der gleichen Oxidation noch rest-
15 liche Metallfelder 2, die u.U. zu elektrischen Kurzschlüssen führen können. Um eine ähnliche reine NiO-Struktur wie gemäß Figur 1a zu erhalten, braucht ein Sinter-Vorkörper entweder wesentlich längere Oxidationszeiten oder eine höhere Oxidationstemperatur
20 von etwa 1200°C.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde unter gleichen Bedingungen wiederholt, jedoch wurde als Stützgerüst ein VECO-Nickelblechsieb
25 mit einer Blechstärke von 0,2 mm (60% freie Fläche) verwendet. Wie Figur 1c zeigt, entsteht an Stellen, die zu Siebflächen 3 des Trägers benachbart sind, Nickeloxid 1 mit noch restlichen Metallfeldern 2. Die Stellen dagegen, die offenbar durch den Preßvorgang nicht so
30 stark komprimiert wurden und für Sauerstoff frei zugänglich waren, sind metallfrei.

Beispiel 3

- Ein wie in Beispiel 1 hergestelltes Diaphragma wurde auf beiden Seiten in der von Anmelderin in der DE-Patentanmeldung P 29 14 094.1 beschriebenen Weise galvanisch mit Ni/Zn-Legierung in Elektrodenform versehen. Nach dem Aktivieren wurde eine kompakte Einheit für die Wasserelektrolyse erhalten, die bei 100°C in 40%-iger KOH getestet wurde und die in Figur 2 gezeigte Strom-Spannungskurve a in reproduzierbarer Weise lieferte.
- 5 Zum Vergleich ist in Figur 2 der Bereich b für die konventionelle Wasserelektrolyse eingetragen. Die Kurve c entspricht einer fortgeschrittenen alkalischen Wasserelektrolyse bei 120°C mit aktivierten Elektroden (Kathode: NiCo_2S_4 , Anode: NiCo_2O_4 , vgl.: H.Vandenborre et al., Status Seminar, "Hydrogen as Energy Vector", Comm.Europ.Comm., 13-14.Feb. 1980, Brüssel, S.143).
- 10 Die Kurve d spiegelt die neuesten Ergebnisse der Fa. General Electric mit der sogenannten SPE-Elektrolyse wider (J.H. Russel: Hydrogen Energy Progress, Proc. 3rd World Hydrog. Energy Conf., 23-26.Juni 1980, Tokyo, S.3-13). Diese Kurve wurde bei 115°C erhalten.

- Wie man sieht, wird die erfindungsgemäße Arbeitsweise lediglich von der sog. SPE-Elektrolyse etwas übertroffen,
- 25 die jedoch wesentlich aufwendigere Diaphragma- und Elektrodenmaterialien erfordert als die erfindungsgemäße alkalische Wasserelektrolyse. Aus diesem Vergleich mit dem neuesten Stand der Technik gehen die Vorteile des erfindungsgemäß hergestellten Diaphragmas
- 30 besonders deutlich hervor.

Kernforschungsanlage Jülich
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Patentansprüche

1. Poröses Oxid-Diaphragma für die alkalische Elektrolyse, insbesondere Wasserelektrolyse, auf einem durchlässigen gerüstgebenden Träger, g e k e n n z e i c h -
n e t durch ein aus durch Oxidation vereinigten
5 Pulverteilchen gebildetes Gefüge der aufoxidierten Schicht.
2. Diaphragma nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aufoxidierte Schicht aus einer durch Kalt-
10 verdichtung von Metallpulver gebildeten Metallpulverschicht erhalten worden ist.
3. Diaphragma nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpulverschicht durch Kalt-
15 pressen unter Drucken von $0,01 - 20 \text{ t/cm}^2$ insbesondere von $0,1 - 1,0 \text{ t/cm}^2$ erhalten worden ist.
4. Diaphragma nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpulverschicht
20 aus Pulver einer mittleren Korngröße von $0,5 - 10 \mu\text{m}$ erhalten worden ist.
5. Diaphragma nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpulverschicht
25 aus Ni, Fe oder Cu gebildet ist.

6. Diaphragma nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpulverschicht auf einem Netz- oder Siebträger mit einer Maschenweite von maximal einigen hundert μm gebildet ist.
- 5 7. Diaphragma nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpulverschicht praktisch vollständig aufoxidiert ist.
- 10 8. Diaphragma nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Dicke der aufoxidierten Schicht von etwa 10 - 500 μm insbesondere etwa 100 - 150 μm .
- 15 9. Verfahren zur Herstellung eines Diaphragmas nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem flüchtigen Medium aufgeschlämmtes Metallpulver auf einen durchlässigen, gerüstgebenden Träger aufträgt, das flüchtige Medium
- 20 abtrennt und das Metallpulver insbesondere unter Druckanwendung soweit verdichtet, daß bei der nachfolgenden Oxidation ein für den Gebrauchszweck ausreichender mechanischer Zusammenhalt der Schicht durch gegenseitige Durchwachsung der Oxidschichten sich
- 25 berührender Körner erreicht wird, und daß man schließlich den so gebildeten Vorkörper bei erhöhter Temperatur insbesondere um etwa 1000°C in sauerstoffhaltigem Gas aufoxidiert.
- 30 10. Verwendung des Diaphragmas nach einem der Ansprüche 1 bis 8 für Elektrolysezellen, insbesondere mit daran sandwichartig fixierten porösen Elektroden, vorzugsweise mit galvanisch durch Abscheidung von

0046252

- 12 -

Nickel/Zink und Herauslösen von Zink erzeugten
aktiven Nickelelektroden.

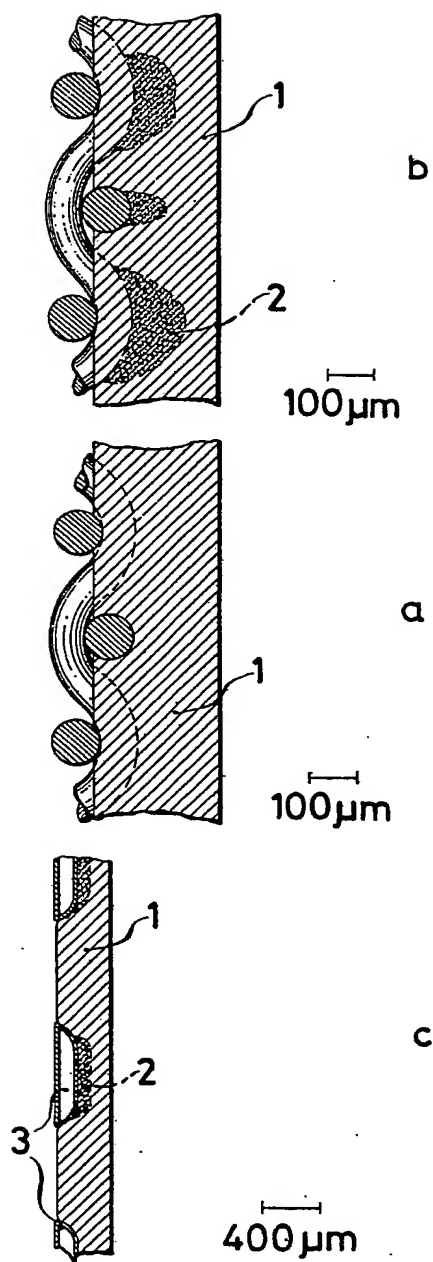
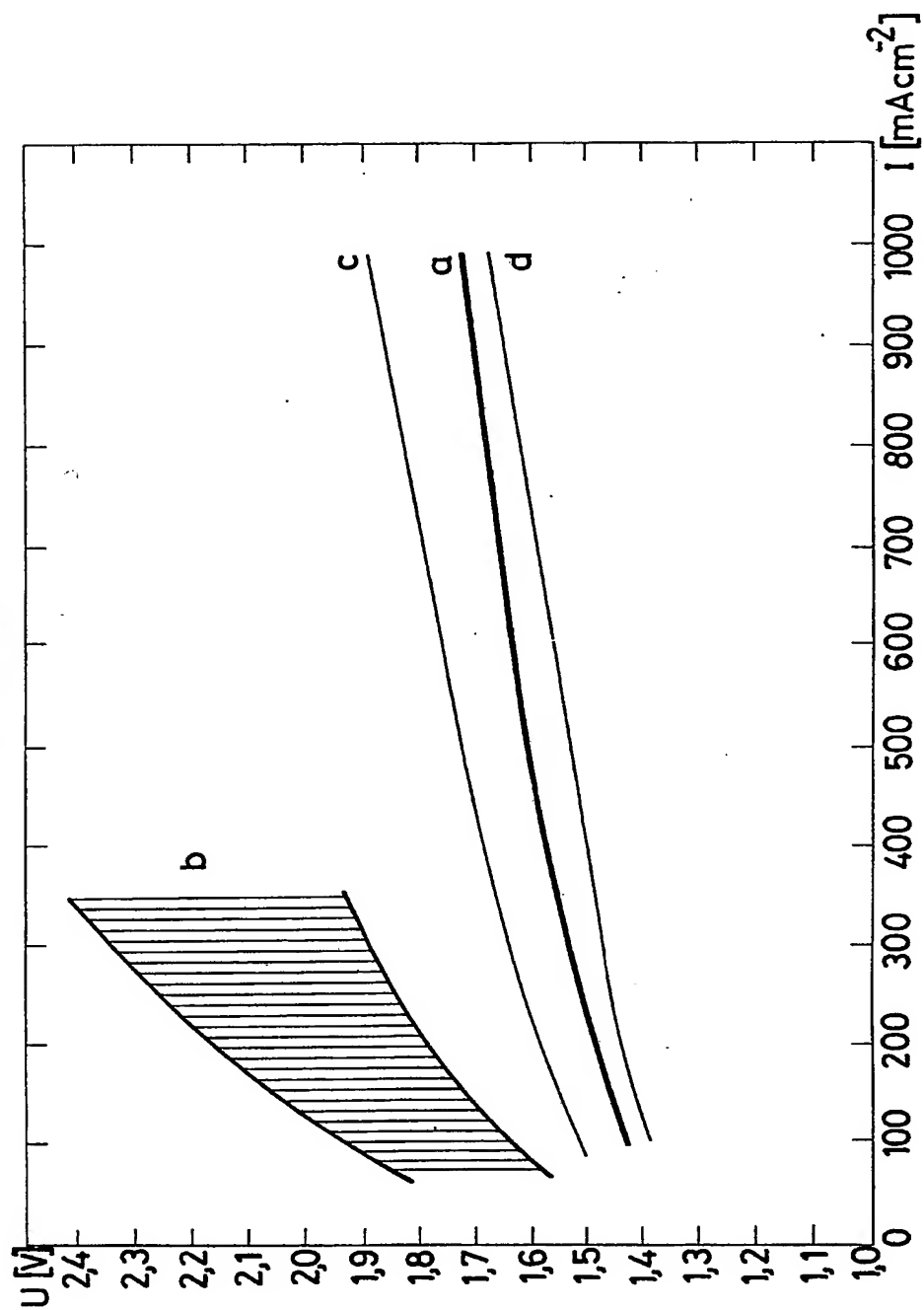


FIG. 1

FIG. 2



EP046252

Publication Title:

Porous oxide diaphragm for alkaline electrolyses, and manufacture thereof

Abstract:

A porous oxide diaphragm for alkaline electrolysis, in particular water electrolysis, consisting of an in situ oxidized metal powder layer applied onto a permeable framework-forming carrier without heat treatment before oxidation, as well as a process for the manufacture thereof and its utilization.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>